

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-032747  
 (43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.CI.

C07C 15/02  
 B01J 23/86  
 C07C 1/207  
 C07C 5/03  
 C07C 15/073  
 C07C 27/00  
 C07C 45/53  
 C07C 49/10  
 // C07B 61/00

(21)Application number : 04-188042

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.07.1992

(72)Inventor : NAKAYAMA TOSHIO  
 USUI MASAHIRO  
 ISHINO MASARU

## (54) HYDROGENATION

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a hydrogenation method exhibiting a high conversion into acetophenone and a styrene and a high selectivity for the objective ethylbenzene and sec-butylbenzene and reduced in loss of phenol and methyl ethyl ketone coexisting as useful components.

**CONSTITUTION:** A mixture solution by-produced in a process for synthesizing phenol and methyl ethyl ketone through acid decomposition of sec-butylbenzenehydroperoxide obtained by oxidation of sec-butylbenzene and containing acetophenone and a styrene is hydrogenated in the presence of a catalyst containing copper and chromium so as to convert acetophenone and the styrene respectively to ethylbenzene and sec-butylbenzene.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32747

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	波別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 15/02		9280-4H		
B 01 J 23/86				
C 07 C 1/207				
5/03				
15/073		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数2(全5頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-188042

(22)出願日 平成4年(1992)7月15日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 中山 敏男

千葉県市原市緑崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 碓水 昌宏

千葉県市原市緑崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 石野 勝

千葉県市原市緑崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54)【発明の名称】 水素化方法

(57)【要約】

【構成】 *s* *e* *c*-ブチルベンゼンを酸化して得られる*s* *e* *c*-ブチルベンゼンハイドロパーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化して、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及び*s* *e* *c*-ブチルベンゼンに変換する。

【効果】 アセトフェノン及びスチレン類の変化率が高

(2)

特開平6-32747

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 *s e c*-ブチルベンゼンを酸化して得られる*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化して、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及び*s e c*-ブチルベンゼンに変換する水素化方法。

【請求項2】 アセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液が、アセトフェノン及びスチレン類の他、フェノール0.01～1重量%及び／又はメチルエチルケトン0.01～1重量%を含有するものである請求項1記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、*s e c*-ブチルベンゼンを酸化して得られる*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を水素化することにより、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及び*s e c*-ブチルベンゼンに変換する水素化方法に関するものである。得られるエチルベンゼンはスチレン製造用の原料として、また*s e c*-ブチルベンゼンはフェノール製造用の原料として有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】 *s e c*-ブチルベンゼンを酸化して*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドとし、次に該*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得る方法は公知である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記の方法においては、アセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液が副生し、該副生液をいかに有効利用するかが重要な問題である。すなわち、本発明が解決しようとする課題は、*s e c*-ブチルベンゼンを酸化して得られる*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスに

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の課題を解決すべく観察検討の結果、上記の混合液中に含まれるアセトフェノン及びスチレン類を同時に水素化することにより、有用なエチルベンゼン及び*s e c*-ブチルベンゼンに変換すること、及びそのためには銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化する方法が極めて有効であることを見いだし、本発明に到達したものである。

【0005】 すなわち、本発明は、*s e c*-ブチルベンゼンを酸化して得られる*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に水素化して、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及び*s e c*-ブチルベンゼンに変換する水素化方法に係るものである。

【0006】 以下、詳細に説明する。*s e c*-ブチルベンゼンを酸化して得られる*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得る方法は、たとえば次の酸化工程、濃縮工程、分解工程及び分離工程により実施される。

【0007】 酸化工程とは、*s e c*-ブチルベンゼンを酸化して*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを主成分とする酸化反応液を得る工程であり、たとえば液体の*s e c*-ブチルベンゼンを、90～150°Cの温度、1～10kg/cm<sup>2</sup>の圧力下、酸素含有ガスと接触させることにより*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドとする。ここで得られる酸化反応液中には、目的の*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイド、未反応の*s e c*-ブチルベンゼンの他、副生物であるアセトフェノン及び2-フェニル-2-ブタノールなどのアルコール類が含まれている。

【0008】 濃縮工程とは、酸化反応液を蒸留により濃縮し、塔底部から*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドを主成分とする塔底液を得、塔頂部から*s e c*-ブチルベンゼンを主成分とする留出液を得る工程である。

【0009】 分解工程とは、濃縮工程の塔底液を酸性触媒と接触させることにより、*s e c*-ブチルベンゼンハイドロバーオキサイドをフェノールとメチルエチルケト

(3)

特開平6-32747

3

チルケトンを主とする留分、並びにアセトフェノン及びスチレン類を主とする留分を得る工程である。本発明が水素化の対象とする液は、該アセトフェノン及びスチレン類を含有する留分である。

【0011】本発明の水素化は、銅及びクロムを含有する触媒の存在下に行われる。該触媒としては、いわゆる銅クロマイト系の酸化銅と酸化クロムとからなる複合酸化物が好適に使用できる。また、銅とクロム以外に、アルカリ土類金属、マンガン、亜鉛、ケイ素などの元素の酸化物を含有していてもよい。なお、触媒は、通常、反応に供するに先立ち、水素含有ガス気流下、100～300°Cの温度で前還元される。本発明の触媒を用いて水素化を行うことにより、副反応であるベンゼン核の水素化反応が抑制され、好ましくない副生物であるエチルシクロヘキサンなどの生成を低水準に抑制でき、更に好ましくない副生物であるメチルベンジルアルコールのような水素化が不十分な化合物の生成をも低水準に抑制できる。これらの副生物は、目的物であるエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンとの分離が極めて困難な化合物であるため、該副生物の生成は、原料損失及び目的物の純度低下をもたらすのである。

【0012】本発明の水素化は、気相又は液相で実施でき、回分法又は流通法のいずれで行ってもよい。反応に用いられる水素は純粋なものを使ってもよいが、窒素、メタンなど、反応に不活性なガスで希釈したものであってもよい。

【0013】本発明の水素化に必要な水素の量は、化学量論上は、原料中のアセトフェノンに対し2倍モル、原料中のスチレン類に対し1倍モルが必要とされるが、化学量論量を超える過剰量の水素の使用は、水素化反応速度を早め、目的化合物の収率を高めるので好ましい。しかし、大過剰の水素の使用は、水素コストの点からは不利になる。かかる観点から、連続流通式で反応を行う場合、原料に対する供給水素のモル比としては、原料中のアセトフェノンとスチレン類の合計に対して通常1～10倍モルの範囲が好ましい。反応圧力は高い方が反応速度が速くなり、通常0～100kg/cm<sup>2</sup> G(ゲージ圧力)、より好ましくは5～50kg/cm<sup>2</sup> Gである。反応温度は150～350°Cが好ましく、更に好ましくは200～300°Cの範囲である。流通法で反応す

4

は、前記のとおりであるが、本発明においては、アセトフェノン及びスチレン類の他、フェノール及び/又はメチルエチルケトンを含む混合液を用いることができる。すなわち、分離工程の操作条件によっては、フェノール及び/又はメチルエチルケトンがアセトフェノン及びスチレン類を主とする留分中に混入してくることがあるが、本発明においては、かかる混合液をも有効に処理できるのである。すなわち、該混合液を本発明の方法により水素化した場合、有用成分であるフェノール及びメチルエチルケトンの大部分は変化を受けることなく保持されるので、該フェノール及びメチルエチルケトンは分離して有効利用することができるのである。このことは、本発明の優れた特徴のひとつである。なお、混合液中のフェノール及びメチルエチルケトンの量は、通常フェノール0.01～1重量%及び/又はメチルエチルケトン0.01～1重量%程度である。更に、上記の化合物以外に、飽和又は不飽和の炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エーテル類など含有するものも、本発明の水素化用原料として用いることができる。

【0015】なお、本発明で得られた有用成分であるエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、メチルエチルケトン及びフェノールは、蒸留などの分離手段により、分離・回収できる。

【0016】

【実施例】以下、本発明につき実施例で更に詳しく説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

実施例1

10～32メッシュに砕いた銅クロマイト触媒(CuO 38.0重量%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36.8重量%、MnO<sub>2</sub> 1.8重量%、S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 10.0重量%)60mlを充填したステンレス製の管状反応器(内径2.0mm)に、反応原料液及び水素を連続的に流通させ、水素化を実施した。なお、反応原料液としては、sec-ブチルベンゼンの空気酸化、濃縮及び硫酸酸分解を行って得た反応液から大部分のフェノール留分とメチルエチルケトン留分を蒸留で除いた後の残留分を用いた。該反応原料液の組成は、sec-ブチルベンゼン71.09重量%、アセトフェノン21.73重量%、(α, β-ジメチルスチレン+α-エチルスチレン)3.85重量%。

(4)

特開平6-32747

5

反応圧力又は反応温度を変えた以外は実施例1と同様の反応を行った。結果を表1に示す。

## 【0018】実施例4

原料液として、sec-ブチルベンゼン69.84重量%、アセトフェノン22.64重量%、(α, β-ジメチルスチレン+α-エチルスチレン)4.99重量%、メチルエチルケトン0.18重量%、フェノール0.81重量%及びその他1.54重量%のもの(原料液Bとする。)を用い、触媒として銅クロマイト(CuO 36.7重量%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 44.8重量%、MnO<sub>2</sub> 3.7重量%)を用い、原料液中のアセトフェノン、α, β-ジメチルスチレン及びα-エチルスチレンの合計に対する水素のモル比を2.0とし、反応温度を240°Cとしたこと以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示した。

## 【0019】実施例5

触媒として銅クロマイト(CuO 39.2重量%、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 41.6重量%、MnO<sub>2</sub> 1.7重量%、BaO 1.7重量%)を用いたこと以外は実施例4と同様に行なった。結果を表1に示した。

## 【0020】比較例1

触媒として安定化ニッケル(約50重量%Ni-ケイソウ土)を用い、LHSVを2h<sup>-1</sup>とし、反応温度を180°Cとしたこと以外は実施例1と同様に行なった。結果\*

\*を表1に示した。

## 【0021】比較例2

触媒として0.5重量%Pd-A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、LHSVを2h<sup>-1</sup>とし、反応温度を180°Cとしたこと以外は実施例1と同様に行なった。結果を表1に示した。

【0022】結果から次のことがわかる。本発明によるすべての実施例は、すべての反応成績項目において満足すべき結果を示している。一方、本発明によらない触媒を用いた比較例1及び2は次の点で不満足である。比較例1は、ACP(アセトフェノン)転化率、DSM(α, β-ジメチルスチレン+α-エチルスチレン)転化率、EB(エチルベンゼン)選択率及びPNL(フェノール)回収率がいずれも低く、MBA(メチルベンジルアルコール)選択率、ECH(エチルシクロヘキサン)選択率が高い。すなわち、アセトフェノン、α, β-ジメチルスチレン及びα-エチルスチレンの水素化反応が十分に進行しておらず、目的物であるエチルベンゼンへの選択性が低く、好ましくない副生物であるメチルベンジルアルコール及びエチルシクロヘキサンの生成が多く、製品化合物であるフェノールの損失が大きい。また、比較例2は、ACP転化率には優れるものの、他の成績には劣っている。

## 【0023】

## 【表1】

反応条件	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
原料液*1	A	A	A	B	B	A	A
触媒*2	Cu-Cr-1	Cu-Cr-1	Cu-Cr-1	Cu-Cr-2	Cu-Cr-3	Ni-SiO <sub>2</sub>	Pd-A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> /ACP+DSM							
供給モル比*3	1.8	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8	1.8
LHSV h <sup>-1</sup> *4	1	1	1	1	1	2	2
反応圧力kg/cm <sup>2</sup> *5	15	15	30	15	15	15	15
反応温度°C	220	240	220	240	240	180	180
反応成績							
ACP転化率%*6	98.0	99.4	98.8	98.6	93.3	87.4	95.7
選択率%*6							
EB	98.0	99.5	97.1	98.8	96.5	82.4	87.8
MBA	2.0	0.5	2.9	1.2	3.5	11.4	9.9

(5)

特開平6-32747

7

ン+ $\alpha$ -エチルスチレン) 4. 99重量%、メチルエチルケトン0. 18重量%、フェノール0. 81重量%及びその他1. 54重量%

【0025】\*2 航媒

Cu-Cr-1: 銅クロマイト航媒 (CuO 38. 0重量%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 36. 8重量%, MnO<sub>2</sub> 1. 8重量%, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10. 0重量%)

Cu-Cr-2: 銅クロマイト (CuO 36. 7重量%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 44. 8重量%, MnO<sub>2</sub> 3. 7重量%)

Ni-SiO: 安定化ニッケル (約5.0重量%Ni-ケイソウ土)

Pd-AlO: 0. 5重量%Pd-Al, O,

\*3 ACP, DSM

ACP: アセトフェノン

DSM:  $\alpha$ ,  $\beta$ -ジメチルスチレン+ $\alpha$ -エチルスチレン

\*4 LHSV: 空塔速度

\*5 ACP転化率=反応したACP/供給したACP  
×100

【0026】\*6 選択率

EB選択率=生成したEB(モル)/反応したACP  
(モル)×100

MBA選択率=生成したMBA(モル)/反応したACP  
(モル)×100

\* ECH選択率=生成したECH(モル)/反応したACP(モル)×100

\*7 DSM転化率=反応したDSM/供給したDSM  
×100

\*8 回収率

MEK回収率=生成液中のMEK(モル)/原料液中のMEK(モル)×100

PNL回収率=生成液中のPNL(モル)/原料液中のPNL(モル)×100

【0027】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、sec-ブチルベンゼンを酸化して得られるsec-ブチルベンゼンハイドロパーオキサイドを酸分解してフェノールとメチルエチルケトンを得るプロセスにおいて副生するアセトフェノン及びスチレン類を含有する混合液を水素化することにより、アセトフェノン及びスチレン類をそれぞれエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンに変換して有効利用する方法であって、アセトフェノン及びスチレン類の転化率が高く、かつ目的のエチルベンゼン及びsec-ブチルベンゼンへの選択率が高く、しかも共存する有用成分であるフェノール及びメチルエチルケトンの損失が少ない水素化方法を提供することができた。

\*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	戸内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C 27/00	310	8827-4H		
45/53				
49/10		7457-4H		
// C07B 61/00	300			